

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-212467

⑫ Int.CI.

C 09 D 3/727

C 08 J 5/04

5/24

// C 08 F 299/02

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月24日

6516-4J

6617-4F

6617-4F

8118-4J

審査請求 有 発明の数 3 (全 9 頁)

⑭ 発明の名称 型内被覆組成物

⑮ 特 願 昭59-233366

⑯ 出 願 昭59(1984)11月7日

優先権主張

⑰ 1984年4月5日⑮米国(US)⑯597149

⑱ 発明者 デビット エス コブ アメリカ合衆国44240オハイオ州ケント ベリルドライルデイツク ブ 717

⑲ 出願人 ゼンコーポ インコー アメリカ合衆国44329オハイオ州アクロン ゼネラルストポレーテッド リート 1

⑳ 代理人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明細書

1. 発明の名称 型内被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 少なくとも2つのアクリレート基及び約500～1500の重量平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー100重量部、

(b) 少なくとも1種の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー約80～160重量部、

(c) -CO-基及び-NH₂,-NH-及び/又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約10～120重量部、

(d) 酸価約1.5～4を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約20～90重量部、

(e) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約0.2～5重量部、

(f) 過酸化物開始剤用の少なくとも1種の促進剤約0.01～1.0重量部、

(g) 導電性カーボンブラック約5～30重量部、

(h) 充填剤約50～155重量部、

(i) 約250～5000の重量平均分子量を有し、2個のアクリレート基を有する少なくとも1種のポリオキシアルキレングリコールオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレート化合物、

(j) 重量平均分子量約250～1000を有する少なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラアクリレートからなり、

(i) 及び(j)の合計が約5～120重量部であり(i)の(j)に対する重量比が約10:1～約1:10であり、

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩少なくとも1種、約0.2～5重量部、

を含む熱硬化性被覆組成物として有用な組成物。

2. 追加的に少なくとも1種の有機フリーラジカル過酸化物開始剤を重合可能なエチレン性不飽和化合物に基づき約5重量部の量で含有している特許請求の範囲第1項の組成物。

3. (h) が滑石である特許請求の範囲第1項の組

成物。

4. (a) が液体ビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステルであり、(b) がステレンであり、(c) がヒドロキシプロピルメタクリレートであり、(e) がステアリン酸亜鉛であり、(f) がコバルトオクトエートであり、(h) が滑石であり、(i) がポリオキシエチレンクリコールジメタクリレートの分子量約770を有するものであり、(j) がトリメチロールプロパントリメタクリレートであり、(k) がステアリン酸カルシウムである特許請求の範囲第1項の組成物。

5. 約10～75重量%のガラス繊維を含有している成形された熱硬化性ポリエステル又は熱硬化性ビニルエステル樹脂ガラス繊維組成物を加圧下に熱硬化性型内被覆組成物で、上記型内被覆組成物を硬化させ上記成形されたガラス繊維組成物上に密着性の被覆を成形するに十分な時間十分な温度に於いて型内被覆する方法に於いて、上記型内被覆組成物が、

(a) 少なくとも2つのアクリレート基及び約

500～1500の重量平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー100重量部、

(b) 少なくとも1種の共重合可能なエチレン不飽和モノマー約80～160重量部、

(c) -CO-基及び-NH₂、-NH-及び/又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約10～120重量部、

(d) 酸価約1.5～4を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約20～90重量部、

(e) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約0.2～5重量部、

(f) 過酸化物開始剤用の少なくとも1種の促進剤約0.01～1.0重量部、

(g) 導電性カーボンブラック約5～30重量部、

(h) 充填剤約50～155重量部、

(i) 約250～5000の重量平均分子量を有し、2個のアクリレート基を有する少なくとも1種のポリオキシアルキレンクリコールオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリ

ート化合物

(j) 重量平均分子量約250～1000を有する少なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラアクリレートからなり、

(i) 及び(j)の合計が約5～120重量部であり(i)の(j)に対する重量比が約10対1～約1対10であり、

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する少なくとも1種の脂肪酸のカルシウム塩約0.2～5重量部、

及び重合可能なエチレン性不飽和物に基づき約5重量%迄の量の少なくとも1種の有機フリーラジカル過酸化物開始剤、

からなる方法。

6. (h) が滑石を含む特許請求の範囲第5項に記載の方法。

7. (a) が液体ビスフェノールAエポキシ樹脂のジアクリレートエステルであり、(b) がステレンであり、(c) がヒドロキシプロピルメタクリレートであり、(e) がステアリン酸亜鉛であり、(f)

がコバルトオクトエートであり、(h) が滑石であり、(i) がポリオキシエチレンクリコールジメタクリレートの分子量約770を有するものであり、(j) がトリメチロールプロパントリメタクリレートであり、(k) がステアリン酸カルシウムである特許請求の範囲第5項に記載の方法。

8. 約10～75重量%のガラス繊維を含有している成形された熱硬化性ポリエステル又は熱硬化性ビニルエステル樹脂ガラス繊維組成物上に型内被覆されている密着性の熱硬化性型内被覆組成物からなる積層物に於いて、上記型内被覆組成物が、

少なくとも2つのアクリレート基及び約500～1500の平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー100重量部、

少なくとも1種の共重合可能なエチレン不飽和モノマー約80～160重量部、

-CO-基及び-NH₂、-NH-及び/又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約10～120重量部、

(1) 約 250~5000の重量平均分子量を有し、2個のアクリレート基を有する少なくとも1種のポリオキシアルキレングリコールオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレート化合物

(II) 重量平均分子量約 250~1000を有する少なくとも1種の共重合可能なトリ又はテトラアクリレートの反応生成物、但し、

(I) 及び (II) の合計が約 5~120 重量部であり (I) の (II) に対する重量比が約 10 対 1 ~ 約 1 対 10 であり、

及びこれと混合して、

酸価約 1.5~4 を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約 20 ~ 90 重量部、

少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約 0.2~5 重量部、

少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩少なくとも1種、約 0.2~5 重量部、

導電性カーボンブラック約 5~30 重量部、

充填剤約 50 ~ 155 重量部、

含んでいる上記積層物。

9. 上記型内被覆組成物中で上記充填剤か滑石を含む特許請求の範囲第8項に記載の積層物

10. 上記型内被覆組成物中で上記エホキシ基盤のオリゴマーが液体ビスフェノールAエボキシ樹脂のジアクリレートエステルであり、上記エチレン性不飽和モノマーがステレンであり、上記モノエチレン性不飽和化合物がヒドロキシプロピルメタクリレートであり、上記(I) 共重合可能又は共に硬化することの出来るジアクリレート化合物が分子量約 770 を有するポリオキシエチレンエチレングリコールジメタクリレートであり、上記(II) トリ又はテトラアクリレートがトリメチロールプロパントリメタクリレートであり、上記充填剤が滑石であり、上記亜鉛塩がステアリン酸亜鉛であり、上記カルシウム塩がステアリン酸カルシウムである特許請求の範囲第8項に記載の積層物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は通常使用直前に 2 又はそれ以上の成分

と一緒にすることを要しないポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂 (FRP)などの成形されたガラス繊維強化熱硬化プラスチックを型内被覆するのに有用な熱硬化性型内被覆組成物に関するものである。

(従来の技術)

本発明は米国特許第4414173 と関連している。圧縮成形熱硬化ガラス繊維強化ポリエステル (FRP) 成形品の主要な欠陥はビット (毛穴)、縫孔、表面の割れ、波、及びひけなどの表面欠陥である。米国特許 4081578 の型内被覆方法は第二の成形操作に於いて、FRP の上に低粘度熱硬化成形によってこれらの欠陥を一般的に克服している。米国特許 4081578 に記載された組成物は、遊離ヒトロキシル並びに室温で反応するイソシアネート基を含有し、限られた保存寿命 (1.5 時間) を生じている。使用にあたっては反応成分が別に保存され、適用直前のみに一緒にされる。

(発明が解決しようとする問題点)

このことは二重のポンプ送り装置と正確な計量

装置を必要とし、このことはコストを増加し系の複雑さを増す。単一成分被覆はこのように重要な意義のある利点を与える。しかも導電性カーボンブラックはイソシアネートを基にした型内被覆組成物中ではよく分散されず、型内被覆の後そしてそのあとでの静電塗装に於いて、均一な塗料層を得ることが困難である。

従って本発明の目的は、上に述べた困難を避け、一成分被覆組成物で FRP 成形物を型内被覆する方法を提供することである。

本発明の別の目的は、FRP 成形品を型内被覆するのに適した組成物を提供することである。

本発明の目的は更に、1 成分型内被覆組成物で型内被覆されている密着性の被覆を有する硬化された FRP 成形品を提供することである。

これら及び他の本発明の目的及び利点は、次の詳細な記載及び実施例から当業者には明らかになるであろう。

(問題を解決する為の手段)

本発明は、以下の遊離基開始 1 成分熱硬化性組

成物を使用してFRP成形品が型内被覆出来る。

(a) 少なくとも2つのアクリレート基及び約500～1500の重量平均分子量を有するエポキシ基盤の少なくとも1種の重合可能なオリゴマー100重量部、

(b) 少なくとも1種の共重合可能なエチレン不飽和モノマー約80～160重量部、

(c) -CO-基及び-NH-,-NH₂-又はOH基を有する少なくとも1種の共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物約10～120重量部、

(d) 酸価約1.5～4を有するカルボキシル化ポリビニルアセテート約20～90重量部、

(e) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩少なくとも1種、約0.2～5重量部、

(f) 過酸化物開始剤用の少なくとも1種の促進剤約0.01～1.0重量部、

(g) 导電性カーボンブラック約5～30重量部、

(h) 充填剤約50～155重量部、

(i) 約250～5000の重量平均分子量を有し、2個のアクリレート基を有する少なくとも1種の

ポリオキシアルキレングリコールをもとにしたオリゴマーである共重合可能又は共に硬化可能であるジアクリレート化合物

(j) 重量平均分子量約250～1000を有する少なくとも1種の共重合可能なトリエチトロアクリレートからなり、

(i) 及び(j)の合計が約5～120重量部であり(i)の(j)に対する重量比が約10対1～約1対10であり、

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩少なくとも1種、約0.2～5重量部からなる熱硬化性被覆組成物として有用な組成物。

有機フリーラジカル過酸化物開始剤は組成物中で重合可能なエチレン性不飽和物質の重畳に基づき、約5重量%迄の量、好ましくは2重量%迄の量で使用される。

組成物は良く流動し、過酸化物を含有しているときてさえ約1週間通している。これは短時間で成形できる。生じる熱硬化性被覆は異なるFRP

基質に対し良好な密着性を示し多くの塗料仕上げを受け入れ、下塗剤の必要を無くしている。

またカーボンブラックは組成物全体に良く分散し、硬化の後に静電的にスプレー塗装できる型内被覆を与える。均一の塗料被覆又はフィルムを与える。本発明の被覆はそのうえ、一般に静電塗装の前に導電性の下塗剤で型内被覆を下塗りする任意の後の段階を無くすものである。

本発明の型内被覆組成物は、上記の米国特許4414173に示されたものと比較して、改良された硬度及び溶媒に対する抵抗性を与える。

(a) 少なくとも2個のアクリレート(メタクリレート又はエタクリレート)基を有する重合可能なエポキシ基盤のオリゴマーは次の様にして作られる。アクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸及びその他をビスフェノールAエポキシ、テトラフロモビスフェノールAエポキシ、フェノール性ノホウ酸エポキシ、テトラフェニロールエタシエポキシ、ジンクロアリファチックエポキシなどのエポキシ基盤オリゴマーと反応させることに

よって作られる。これらのエポキシ基盤のオリゴマーの混合物も使用できる。これらの物質のうちジアクリレート末端ビスフェノールAエポキシオリゴマーを使用するのが好ましい。これには、重量平均分子量約500～1500を有する。これらの物質は良く知られている。更にこれらの物質を知るために、「ヒートレノスタントヒニルエステルレジン」M.B.ラウニキティス、テクニカルアリデイン、SC:116-76、シェルケミカルカンパニー1976年6月及びシェルケミカルカンパニーテクニカルアリデインSC:16-76及びSC:60-78を参照されたい。

(b) 共重合可能なエチレン性不飽和モノマーは、重合可能なオリゴマーと共に重合そして架橋するために利用するが、スチレン(好ましい)、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン、1-アセチルスチレン、クロロスチレン、メチルメタクリレート、ジアリルフタレート(ジチレン又はメチルメタクリレートなど)、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベン

ゼン、メチルアクリレート、など及びこれらの混合物を含む。不飽和モノマーは重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100重量部に対し、約 80 ~ 160 重量部で使用される。

(c) 更に共重合し架橋し生じる被覆の硬度を改良させるために、型内被覆組成物中に C = O 基を有するそして NH₂ 、 -NH- 及び / 又は OH 基を有するモノエチレン性不飽和化合物を使用する。そのようなモノマー化合物の例はヒドロキシプロピルメタクリレート（好ましい）、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルクロトネット、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレンアクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレンメタクリレート、ヒドロキシポリオキシエチレンメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、など、及びこれらの混合物である。これらの化合物は重合可能なエポキシ基盤のオリゴマー 100重量部当たり

約 10 ~ 120 重量部の量で使用される。

(d) 塗料付着及び型内被覆基質に対する硬度を改良するために型内組成物中にカルボキシル化ポリビニルアセテートが使用される。カルボキシル化ポリビニルアセテートは酸価約 1.5 ~ 4 を有する。カルボキシル化ポリブニルアセテートは重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100重量部に対し、約 20 ~ 90 重量部の量で使用される。

(e) 又少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂肪酸の亜鉛塩が型内被覆組成物中に使用され、離型剤として及び 2 次的な硬化促進剤として作用するようみえる。脂肪酸は良く知られている。「オルガニックケミストリ」フィーサー・アンド・フィーザー、BC ヘルス・アンド・カンパニー・ボストン 1944 88, 311 ~ 390, 398 及び 401 頁を参照。及び "ハック・スケミカル・ディクショナリー"、グラント、マック・グロウ・ヒル・カンパニー、ニューヨーク 1969 261 頁を参照。脂肪酸の亜鉛塩の混合物が使用される。亜鉛塩の幾らかの例はパルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛などである。ステ

アリン酸亜鉛などの飽和脂肪酸の亜鉛塩を使用するのが好ましい。また " ウィッティントンズディクショナリーオブプラスティックス " 、ウィッティントン、テクノパブリッシングカンパニー・イン・コープレーテッド、スタンフォード、コネチカット、1968 35 頁 102 及び 261 頁を参照。亜鉛塩は、重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100 重量部に対し約 0.2 ~ 5 重量部の量で使用される。

(f) 促進剤が過酸化物開始剤に対して使用され、乾燥剤例えはコバルトオクトエート（好ましい）などの物質である。他の使用できる物質は、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸鉛、ナフテンサンコバルト、ナフテン酸マンガンである。リレン酸の可溶性 Co, Mo 及び Pb 塩を使用できる。促進剤混合物を使用できる。促進剤は重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100 重量部当たり約 1.01 ~ 100 重量部の量で使用される。

(g) 導電性カーボンブラックは型内被覆組成物中に重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100 重量部当たり約 5 ~ 30 重量部の量で使用される。

(h) 型内被覆組成物中に重合可能なエポキシ基盤オリゴマー 100 重量部当たり約 50 ~ 155 重量部の量で充填剤が使用される。充填剤の例は、年度、MgO, Mg(OH)₂, CaCO₃、シリカ、珪酸カルシウム、雲母、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、滑石、水和シリカ、炭酸マグネシウム及びこれらの混合物である。充填剤は微粉碎されるべきである。これらの充填剤のうち滑石が好ましい。充填剤は成形中に望まれる粘度と流動性を型内組成物に与えることが出来、そして又生じる熱硬化型内被覆に望まれる物理的な性質に寄与する。充填剤は又付着性を改良する。しかし高い含量の充填剤を使用するのは注意が必要である。なぜならこれは高い粘度を与える、流動性と取り扱いの困難を生じるからである。

(i) 更に型内被覆組成物中に重量平均分子量約 250 ~ 約 5000 を有し 2 個のアクリレートを有する少なくとも 1 種のポリオキシアルキレン基盤のオリゴマーである、共重合可能な又は共に硬化することの出来る、ジアクリレート化合物が使用され

る。このジアクリレート化合物の例にはトリエチレングリコールジアクリレート、テトレスチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、又はポリオキシエチレングリコールジメタクリレート(好ましい)、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレンブロビレングリコールジアクリレートなど、及びこれらの混合物が含まれる。これらのアクリレート類は、例えばポリプロピレジエーテルグリコールをアクリル酸などと反応させるか、又はエステル交換によって造られる。

(j) 又型内被覆組成物中に塗料接着性に悪影響を与えることなしに硬度を改善するために共重合可能なトリ又はテトラアクリレート例えばアクリル及びノ又はメタクリル酸とグリセロールトリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ベンタエ

アクリレートの混合物を使用できる。これらのアクリレートは、約250~1000の重量平均分子量を有している。

(i) と (j) の合計は重合可能なエポキシ基盤オリコマー 100重量部当たり約 5~120 重量部であり、(i) の (j)に対する重量比は約 10:1~1:10 である。

これらの反応性のポリアクリレートの幾つかの例は、不飽和酸及びアルコールを反応することによって造られるのでこれらは幾らかのOHおよびノ又はCOOH基を有する。

上のアクリレート化合物類は型内被覆の硬度を改良し、脆さを減少するようにみえる。

(k) 少なくとも10個の炭素原子を有する脂肪酸のカルシウム塩を重合可能なエポキシ基盤のオリコマー 100重量部に対し約 0.2~5 重量部のカルシウム塩の全て型内被覆組成物に離型剤として使用され、硬化の速度を制御する。脂肪酸は良く知られている。脂肪酸のカルシウム塩の混合物を使用できる。カルシウム塩の幾らかの例は、ステアリ

リスリトリールなどのトリオール又はテトロールとの反応生成物などが使用される。これらの物質は又エステル交換例えばエチルアクリレートポリオール類のエステル交換によっても得られる。他のポリオール類も使用される。例えはこれらのポリオール類のエチレンオキサイド及びノ又はプロピレンオキサイド付加物例えは 1,2,3-トリ(2-ヒドロキシプロポキノ)プロパン("CP-260"分子量約 260、タウケミカルカンパニー)、"ブルラコール" PEP-650(ベンタエリスリトリールのプロピレンオキサイド付加物、当量が約 148.1、BASF ウィアンドット)、"ブルラコール" PT340(トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイドアダクト、当量が約 101.1 BASF ウィアンドット)など、及びこれらの混合物である。これらのアクリレートの幾つかの例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトリルトリアクリレート、ベンタエリスリトリルテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート(好ましい)、などである。これらのトリ及びテトラ

ン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、などである。飽和脂肪酸のカルシウム塩、例えはステアリン酸カルシウムを使用するのが好ましい。

過酸化物などの有機フリーラジカル又はフリーラジカル発生開始剤(触媒)はエチレン性不飽和オリコマー及びエチレン性不飽和オリコマー類及び他のエチレン性不飽和物質の重合、共重合及びノ又は、架橋を触媒するのに使用される。フリーラジカル開始剤の例には、第3級ブチルバーベンゾエート、ジアリルフタレート中の第3ブチルバーオクトエート、ジメチリフタレート中のジアセチルバーオキシド、ジベンジルバーオキシド、ジブチルフタレート中のジ(p-クロロヘニソイル)バーオキシド、ジブチルフタレートとジ(2,4-ジクロロヘニソイル)バーオキシド、ジラウロイルバーオキシド、メチルエチルケトンバーオキシド、ジクロロキサンノンバーオキシド、ジブチルフタレート中のシクロハキサのノンバーオキシド、3,5-ジヒドロキシ-3,4-ジメチル-1,2-ジオキサンク

ロベンタン、*t*-ブチルバーオキシ（2-エチルヘキサノエート）、カブリリルバーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(ヘンゾイルバーオキシ)ヘキサン、1-ヒトロキシシクロヘキシルハイドロバーオキシド-1、*t*-ブチルバーオキシ（2-エチルブチレート）、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルバーオキシ）ヘキサン、クミルヒドロキシバーオキシド、ジアセチルバーオキシド、*t*-ブチルハイドロバーオキシド、ジ-*t*-ブチルバーオキシド、3,5-ジヒドロキシ-3,5-ジメチル-1,2-オキサシクロベタン、及び1,1-ビス（*t*-ブチルバーオキシ）-3,5-トリメチルシクロヘキサンなど、及びこれらの混合物が含まれる。異なる分解速度及び時間を利用する為にときには開始剤の混合物を使用することが望ましい。使用するのに好ましい開始剤は、*t*-ブチルバーエンゾエートである。過酸化物開始剤は禁止剤の効果を克服しそしてエチレン性不飽和物質の架橋又は硬化を生じるのに十分な量で使用されるべきである。一般に過酸化物開始剤は型内被覆組成物中に使用されるエチレン不飽和物質

の重量に基づき約5重量%まで、好ましくは約2重量%迄の量で使用される。

上記の不飽和物質は從って硬化（例えは重合、共重合、及びノ又は架橋）したときに熱硬化組成物を与えるのに十分な量で使用される。

早すぎるエチレン性組成物のゲル化を防ぐために、そして禁止剤の改良された保存寿命又は保存性を与えるために組成物に望ましい量の禁止剤が加えられるか、又は使用前に原料に与えられる。禁止剤の例はハイドロキノン、ベンゾキノン、*p*-*t*-ブチルカテコールなど、及びこれらの混合物である。

型内組成物は追加的任意付加的に他の離型剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤、バラフィンワックス、固体のガラス又は樹脂微小球、増粘剤、低吸縮添加物などと一緒にコンバウンド化出来る。これらのコンバウンド成分は、満足な結果を与えるのに十分な量で使用されるべきである。本発明の型内組成物中にアタジエンステレンプロック共重合対又は脂肪族アルコールホスフェートのような物質

を使用するのは望ましくない。

取り扱いを容易にするためにカルボキシル化ポリビニルアセテートのような物質をステレンのような反応性モノマーに溶解することが出来る。オリゴマーの粘度はステレンなどによる希釈によつて減少することが出来る。型内組成物の成分は、容易に混合され金型に容易にポンプ送りされ注入され得るように環境温度、室温、又は重合温度より低い温度で容易に混合され取り扱われるべきである。成分は混合前、又は混合の間に温められるか、又は加熱され、十分な混合分散又は溶解を容易にするために段階に分けて混合される。又成分の多くを十分に混合し、触媒を含んでいる残りを別々に混合し、そして両方を混合されるべきミキシングハッドにポンプで送り、次ぎに金型に注入することが出来る。過酸化物開始剤又は触媒によって型内組成物は約1週間の室温（25°C）における保存寿命を示し、開始剤なしではこれは室温で数ヶ月の保存寿命を示す。開始剤は好ましくは組成物に加えられ、成形直前にこれと十分に混合

される。

型内被覆組成物に全ての成分は乾燥して保つか、最小量の水分を有するように保つか、又は水含量が、再現可能な結果を得、細孔形成を防ぐように制御されたものであるべきである。

型内組成物の成分の混合は十分なものであるべきである。射出成形又は圧縮成形、トランスマッパー成形又は他の成形装置又は機械を型内被覆に使用することが出来る。成形装置及び方法は、米国特許第4076780、4076788、4081578、1082486、4169517、4222929、4245006、4239796、4239808、及び4351735にみることができる。又ブロンーディングワオフザサーティーセカントアニュアルコンフレーンスレインフォーストプラスチックス/コンボジツインスチチュート"SPIウシン!ン1977年

2月クリフィフ等セクション2-1、1~3頁及び"3rdアニュアルカンファレンス1978レインフォーストプラスチックス/コンボジツインスチチュート"SPIオン

ジナ、セクション14-B1～7頁を参照。型内被覆組成物は、基質に適用することが出来、約290～310°F(143.3～151.4°C)の温度で硬化され、そして約1000psi(70.3kg/cm²)の圧力で約0.5～3分間硬化される。

本発明の方法及び製品は、グリル及びヘッドラップ装置、デッキフード、フェンダー、トアバネル及び尾根などの自動車部品の製造、並びに食品の皿、電機製品及び電機部品、家具、機械のカバー及び、カード、浴室部品、構造パネルなどの製造に使用できる。型内被覆組成物が適用されるガラス繊維強化熱硬化プラスチック(FRP)例えばポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂、及びガラスファイバー組成物の基質は、シート成形コンパウンド(SMC)又はバルク成形コンパウンド(BMC)又は他の熱硬化性FRP材料並びに高強度成形コンパウンド(HMC)又はシックモルディングコンパウンドである。

FRP基質は約10～75重量%のガラス繊維を含有することが出来る。SMCコンパウンドは通常約

25～30重量%のガラス繊維を含有する。一方HMCコンパウンドは約55～60重量%のガラス繊維を含有できる。ガラス繊維強化熱硬化プラスチック(FRP)基質は、剛性又は半剛性(ポリエステル中のアジペート基のような柔軟性にする部分を含有することが出来る。)であり得る。基質は又他の柔軟化ポリマー、エラストマー及びプラスチマーー例えはスチレンブタジエンプロック共重合対を含有できる。

不飽和ポリエステルガラス繊維熱硬化物は、モダンプラスチックスエンサイクロペディア1975-1976、1975年10月、52巻No.104マクロウヒルインコーポレーテッド、ニューヨーク、61,62及び105～107頁“モダンプラスチックスエンサイクロペディア”1979-1980、1979年10月56巻No.104,55,56,58,147及び148頁及び“モダンプラスチックスエンサイクロペディア”1980-81、1980年10月57巻No.10A,59,60及び151-153頁マクロウヒルインコーポレーテッド、ニューウーヨーク、ニューヨークに示されるように知られている。ビニルエステ

ル樹脂についての情報はシェルケミカルカンパニーテクニカルプリティン(上記)を参照されたい。

本発明の組成物は良好なポンプ送り性状と金型内での流動性を示す。これらは300°F(148.9°C)において、50～90秒も低い急速硬化を与え得る。又これらは塗料への良好な付着を示し、きずを被覆する為の型内被覆としてのみならず、静電塗装のための良好な導電性被覆としても、又可溶アクリル系ラッカー、アクリル系分散ラッカー、水により運ばれるアクリルエナメル、高濃度固体溶液アクリルエナメル類、アクリル系非水性分散液及びウレタンなどの殆どの塗料仕上げの為の下塗り剤として使用できる。

次の実施例はもっと詳細に本発明を説明するのに役立つであろう。実施例に於いて、量部は他に示されていなければ、重量部である。

実施例

型内被覆組成物

材料	重量部
LP-40A	75.0
スチレン	32.0
ヒドロキシプロピルメタクリレート	30.0
トリメチロールプロパン	
トリメタクリレート	12.0
ポリオキシエチレングリコール600	
ジメタクリレート分子量約770,C ₃₆ H ₆₆ O ₁₇	3.0
スチレン中の2%ベンゾキノン	8.0
A 上の全てをよく混合した。	
ステアリン酸亜鉛	0.90
ステアリン酸カルシウム	1.35
コバルトオクトエート	
(鈴油中のコバルトとして12%)	0.12
B Zn、Ca及びCo材料をAに加えよく混合する。	

カーギル樹脂(Cargill Resin) 1570
 (液体ビスフェノールAエポキシ樹
 脂の非揮発性ジアクリレートエステ
 ル、カーギルコ
 -ボレーション) 85.0
 C 1570をAとBに加えよく混合する。
 D A.B.Cに
 バルカンXC-72R (N472導電性カーボン 10
 ブラック、カボットコーポレーション)
 及び
 ミルトロンRSC 滑石(水和珪酸マグネ 80
 シウム、サイプラスインダストリアル
 ミネラルズコーポレーション)
 をプレンドする。
 型内被覆組成物のアルックフィールド粘度は、
 86° F(30.0°C) #7スピンドル100 rpmで 14,800
 cps であった。

230° F (110.0°C) に於ける全型内被覆組成物に
 対するゲル時間、分/ピーク温度 F
 1部TBPB/100部の型内被覆組成物
 ----13.1/374° F (190.0°C)
 1.5部TBPB/100部の型内被覆組成物
 ----8.3/358° F (181.1°C)
 TBPB(第3アチルバーベンゾエート)
 LP-40A - ベークライトLP-40A-40 重量%カル
 ポキル化ポリビニルアセテート、酸価No. 2.3-
 2.7ステレン中、粘度 25°Cで 5,000センチポイ
 ズ、比重 25/25°Cで 0.997、固化温度 -30°C、貯
 故安定性 120° F (48.9°C) で >30日、ユニオン
 カーバイド。型内でSMC(FRP)基質上で型内被覆組
 成物を300° F (148.9°C) で 1000 psiに於いて 60
 秒硬化したとき、被覆(1.5 mmの厚み)の試験を行なった際次の性質が得られた。

鉛筆硬度 約 75° F (23.9 °C) F ~ H
 鉛筆硬度 約 290-300° F 3B
 (143.3~148.9 °C)
 液膜抵抗性 (擦り試験、被膜を擦り取る)
 メチルエチルケトン 良好
 塩化メチレン 良好
 ランスハーグメーター試験 165+
 (スケールのトップ)
 比較のために、カルボキシル化ポリビニルアセテートの代わりにポリビニルアセテートを使用し、全てのトリメチロールブロバントリメタクリレートを等しい量のポリオキソエチレングリコール600ジメタクリレートで置き換えた同様の型内被覆組成物はSMC(FRP)基質上の型内被覆の後次の結果を与えた。

鉛筆硬度 約 75° F (23.9 °C) F
 鉛筆硬度 約 290-300° F 6B
 (143.3~148.9 °C)
 液膜抵抗性 (擦り試験)
 メチルエチルケトン かなり良

塩化メチレン 不良
 ランスハーグメーター試験 165+
 (導電性)
 * ASTM D3363-74 (1980年再承認)
 6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H
 より柔らかい より堅い

出願人 ゼンコープ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 佐々井弥太郎
 (他1名)

